

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

=> D BIB ABS 1-

YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/ (N) :y

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1994-086524 [11] WPIDS

DNN N1994-067528 DNC C1994-039829

TI Positive resist compsn. for colour filter prodn. - contains thermosetting resin, quinone di azide cpd., crosslinking agent, colouring material and solvent.

DC A21 A89 E19 G06 P81 P84 U11 U14

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 06035182 A 19940210 (199411) \*

6p <--

ADT JP 06035182 A JP 1992-192139 19920720

PRAI JP 1992-192139 19920720

AN 1994-086524 [11] WPIDS

AB JP 06035182 A UPAB: 19940428

A positive resist compsn. comprises (A) thermosetting resin, (B) a quinon diazide cpd., (C) a crosslinking agent, (D) a colouring matter and (E) a solvent.

Pref. (A) is a novolak resin. (B) is an o-naphthoquinone diazide compound. (C) is a cpd. of formula - (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> OR (I) R = H or a lower alkyl gp. s = 1 - 4.

The resist compsn. is applied to a base. The base is exposed to light through a mask. The exposed portion is developed to produce a positive resist pattern. The positive resist pattern is entirely exposed to light. Then, the exposed pattern is hardened. Thus, colour filter is obtd..

ADVANTAGE - The resist compsn. has high resolution and high heat resisting property. A colour filter can be mfd. easily. The process can readily be controlled.

Dwg.5/6

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-35182

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7348-2K		
G 0 3 F 7/004	5 0 5			

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号	特願平4-192139	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)7月20日	(72)発明者	日城 良樹 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	竹山 尚幹 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	山本 茂樹 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

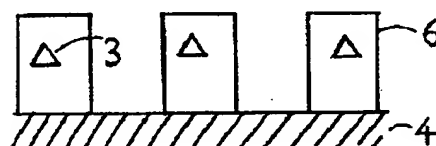
(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いるカラーフィルターの製造方法

(57)【要約】

【目的】 解像度及び耐熱性等の諸性能に優れたポジ型レジスト組成物、並びに耐溶剤性及び微細度等の諸性能に優れたカラーフィルターを容易に製造する方法を提供する。

【構成】 熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに該ポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの製造方法。

硬化



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物。

【請求項2】熱硬化性樹脂がノボラック樹脂であり、キノンジアジド化合物が $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】架橋剤が下式

$-(CH_2)_s-OR$

(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わし、sは1~4の整数を表わす。)で示される基を有する化合物である請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカラーフィルターに用いられるポジ型レジスト組成物、及びそれを用いるカラーフィルターの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カラーフィルター、特に電荷結合素子(CCD)もしくは液晶表示素子(LCD)等の固体撮像素子用カラーフィルターは、初めにフォトリソトによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは色素又は顔料等の色材を添加したフォトリソトによりパターンを形成する方法を用いて製作されている。しかしながら、前者の方法においては、染色工程の複雑さ及び工程管理の困難さ等の問題点がある。一方、後者の方法としては、例えば特開平4-163552号公報に記載されているような、顔料を分散したレジスト等を用いるものが提案されている。この方法では、顔料自体1 $\mu$ m前後の粒子を含んでいるために高解像度が要求されるCCD用カラーフィルターの製作には不適である。又、特開平4-128703号公報に記載されているような、樹脂溶液に感光剤及び色素を溶解した色材をパターンニングし、スピンオンガラス(SOG)を保護膜とする方法では、色パターンの安定性等に問題がある。さらに、特開平2-127602及び特開平4-175753号公報に記載されているようなノボラック樹脂、キノンジアジド化合物及び染料を含むポジ型レジスト組成物を用いる方法では、パターン形成後に高温・長時間の加熱を要するため、ノボラック樹脂の耐熱性等に問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の技術の問題点を解決して、解像度及び耐熱性等の諸性能に

優れたポジ型レジスト組成物、並びにそれを用いる、工程管理等の容易なカラーフィルターの製造方法を提供する。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの製造方法である。

【0005】熱硬化性樹脂としては熱により硬化する性質を有するものであれば特に制限されないが、好ましくは、フェノール性水酸基もしくはカルボキシル基を有する樹脂、或いはJ. Photopolym. Sci. Technol. vol.3, No.3(1990)の第235~247頁に記載されているようなヒドロキシルチレン構造を含む共重合体、即ち、 $p$ -ヒドロキシルチレンと $p$ -アセトキシメチルスチレンとの共重合体等が挙げられる。カルボキシル基を有する樹脂としては、例えばポリメタクリレートとマレイン酸無水物との共重合体等が挙げられる。上記フェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えばアルカリ可溶性のフェノール樹脂もしくはノボラック樹脂等が挙げられる。ノボラック樹脂としては、例えばフェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合して得られるものが挙げられる。フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレンール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、ビスフェノールCもしくはビスフェノールA等が挙げられる。これらのフェノール類は単独で、又は2種以上組合わせて用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドもしくはベンズアルデヒド等の脂肪族又は芳香族アルデヒドが挙げられる。フェノール性水酸基を有する樹脂等の熱硬化性樹脂は必要により、分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。又、ビスフェノールAもしくはビスフェノールC等のフェノール類を熱硬化性樹脂に添加してもよい。

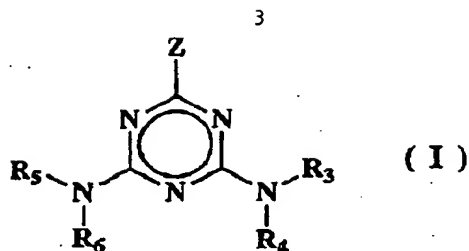
【0006】架橋剤としては、例えば下式

$-(CH_2)_s-OR$

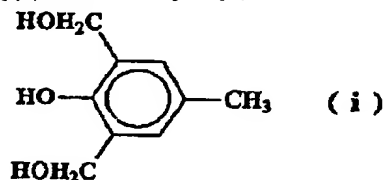
(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わし、sは1~4の整数を表わす。)で示される基を有する化合物及びメラミンが挙げられる。上式で示される基を有する化合物としては、例えば下式

## 【0007】

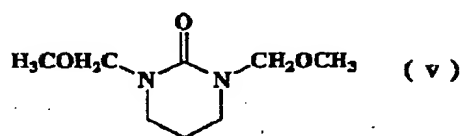
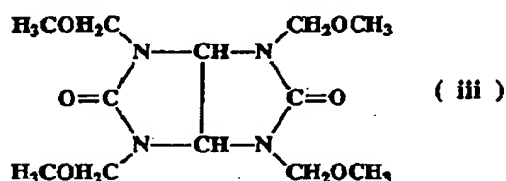
【化1】



【0008】〔式中、Zは-NR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 又はフェニル基\*



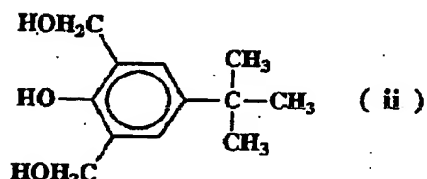
【0010】



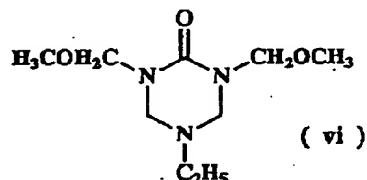
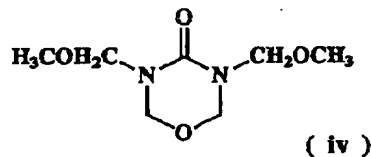
\*を表わす。R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> はこれらの中、少なくとも1つが - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, OH又は - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, OR<sub>7</sub> を表わすという条件付きで各々、水素原子、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, OH又は - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, OR<sub>7</sub> を表わす。R<sub>7</sub> は低級アルキル基を表わす。sは1~4の整数を表わす。) で示される化合物、或いは下式

【0009】

〔化2〕



※ ※〔化3〕



【0011】で示される化合物等が挙げられる。R及びR<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> で表わされる低級アルキル基としてはメチル、エチル、n-プロピル又はn-ブチル基が挙げられ、好ましい低級アルキル基としてはメチル又はエチル基が挙げられる。式(i) ~ (ii)で示される化合物は各々、p-クレゾール又はt-ブチルフェノールを塩基性条件下でホルムアルデヒドと縮合させることにより製造することができる。又、式(iii) ~ (vi)で示される化合物は特開平1-293339号公報に記載された公知化合物である。式 - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>, ORで示される基を有する、好ましい化合物としては、例えばヘキサメトキシメチロール化メラミン、ヘキサメトキシエチロール化メラミン又はヘキサメトキシプロピロール化メラミン等が挙げられる。

【0012】キノンジアジド化合物としては、例えばo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド、或いはo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル又はスルホン酸アミド等が挙げられる。これらのエステル又はアミドは、例えば特開平2-84650及び特開平3-49437号公報に一般式(I)

で記載されているフェノール化合物等を用いて公知の方法により製造することができる。

【0013】色素としてはカラーフィルターとして望ましいスペクトルを有し、且つ、上記熱硬化性樹脂を溶解する溶剤にそのまま、或いは変性した形で溶解する染料等を用いることができる。これらの染料としては、例えば油性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料もしくは直接染料等が挙げられる。これらの染料の具体例としては、例えば住友化学工業(株)製スミブラスト(Sumiplast)もしくはオレオゾール(Oleosol)染料、チバガイギー社製オラゾール染料或いはBASF社製Neozapon染料等が挙げられる溶剤としては、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、ヒルビン酸

5

エチルもしくはジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの溶剤は単独で、或いは2種以上組合わせて用いられる。

【0014】熱硬化性樹脂は通常、溶剤中に2～50重量%程度の割合で溶解させる。キノンジアジド化合物、架橋剤及び色素の使用量は通常、上記の熱硬化性樹脂溶液に対して各々2～20、2～50及び0.1～20重量%程度である。

【0015】ポジ型レジストは露光によりアルカリ現像液に対する溶解度に差が生ずることを利用して、露光部が除去され、未露光部がポジ型パターンとして残存するものである。即ち、上記キノンジアジド化合物は露光により分解してアルカリ現像液に可溶となるが、一方、未露光部では上記樹脂のアルカリ現像液に対する溶解を抑制するように作用する。露光には、例えば水銀ランプ等の紫外線、遠紫外線、電子線もしくはX線等が用いられる。

【0016】図1～図5に本発明方法の一態様を示す。基体に、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含む組成物を塗布後、溶剤を蒸発させる(図1参照)。マスクを通した露光により露光部のキノンジアジド化合物を分解する(図2参照)。現像後、未露光部のポジ型レジストパターンを得る(図3参照)。この未露光部のポジ型レジストパターンを全面露光する(図4参照)。ポジ型レジストパターンを加熱することにより硬化(保持)させる(図5参照)。全面露光を行ってキノンジアジド化合物を分解させた後に、硬化させる本発明方法は、ポジ型レジストパターンの耐溶剤性を高める。

【0017】

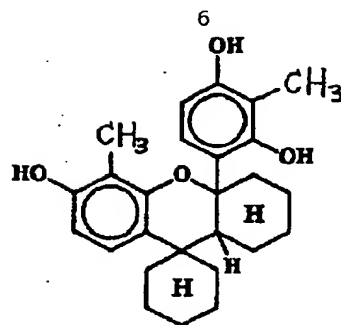
【実施例】次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。実施例中、部は重量部を表わす。尚、以下の実施例における共通の条件は次のとおりである。カラーフィルターの製造方法については、シリコンウエハーに熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピンコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所(株)製i線露光ステッパーHITACHI LD-5010-i (NA=0.40)により行った。又、現像液は住友化学工業(株)製SOPD又はSOPD-Bを用いた。

【0018】実施例1

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド(反応モル比=5/5/7.5)混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量4300)3.4部、下式

【0019】

【化4】



【0020】で示されるフェノール化合物を用いて製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(平均2個の水酸基がエステル化されている)1.8部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.8部、乳酸エチル20部及び住友化学工業(株)製オレオゾールブルーEL1部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

【0021】実施例2

実施例1で得たポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・15分加熱してシアンカラーフィルターを得た。

【0022】実施例3

住友化学工業(株)製オレオゾールブルーELに代えて住友化学工業(株)製オレオゾールイエロー2Gを用いる以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。以下、実施例2と同様の操作を行ってイエローカラーフィルターを得た。

30 【0023】実施例4

実施例1で用いたクレゾールノボラック樹脂10部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン2部、実施例1の式で示されるフェノール化合物のo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド1.8部、エチルセロソルブアセテート60部、及びチバガイギー社製オラゾールピンク(マゼンタ染料)1部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃・10分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

【0024】実施例5

ポリメチルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合体10部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン2部、実施例1で用いたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル10部、ジメチルホルムアミド80部及び住友化学工業(株)製オレオゾールブルーEL2部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100℃で加熱し

50

た。次いで、アルカリ現像して1 $\mu$ mの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150 $^{\circ}$ C・10分加熱してシアンカラーフィルターを得た。

#### 【0025】実施例6

実施例1で用いたクレゾールノボラック樹脂10部、ヘキサメチロール化メラミン2.5部、実施例1で用いたオナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル5部、エチルセロソルブアセテート60部及び実施例3で用いたオレオゾールイエロー2G2部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100 $^{\circ}$ Cで加熱した。次いで、アルカリ現像して1 $\mu$ mの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150 $^{\circ}$ C・10分加熱してイエローカラーフィルターを得た。別途、オレオゾールイエロー2Gに代えて実施例4で用いたオラゾールピンクを用いる以外は、上記同様に操作してポジ型レジスト組成物を得た。このレジスト組成物を、上記イエローカラーフィルターの上に塗布し、イエローカラーフィルターを得た場合と同様にして操作し、マゼンタカラーフィルターを得た。さらに、実施例1で得たポジ型レジスト組成物をマゼンタカラーフィルターの上に塗布し、実施例2と同様に処理してシアンカラーフィルターを得た。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの補色系カラーフィルターを得た。

#### 【0026】比較例1

全面露光の操作を行わない以外は、実施例3と同様にして得た(但し、150 $^{\circ}$ Cの加熱は10分行った)イエローカ

\*ラーフィルターの上に実施例4で得たマゼンタ色ポジ型レジスト組成物を塗布したところ、イエローカラーフィルターのポジ型レジストパターンが溶解してしまった。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は解像度及び耐熱性等の諸性能に優れている。又、本発明方法によれば熱硬化性樹脂及び架橋剤を含むポジ型レジストを用いるため、耐溶剤性及び微細度等の諸性能に優れたカラーフィルターを容易に製造することができる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】基体に塗布されたレジスト組成物である。

【図2】マスクを通して露光する工程である。

【図3】現像後のポジ型レジストパターンである。

【図4】ポジ型レジストパターンを全面露光する工程である。

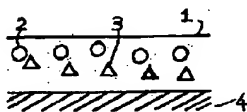
【図5】硬化したポジ型レジストパターンである。

【図6】実施例1のレジスト組成物を用いて石英ウエハー上に作製したシアンカラーフィルター(幅は約3 $\mu$ m)の透過率曲線である〔大塚電子(株)製MCPD-1000により測定〕。

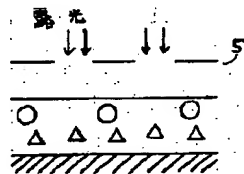
#### 20 【符号の説明】

- 1 レジスト組成物
- 2 キノンジアジド化合物
- 3 色素
- 4 基体
- 5 マスク
- 6 ポジ型レジストパターン

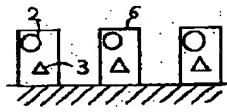
【図1】



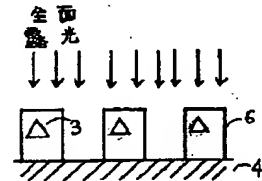
【図2】



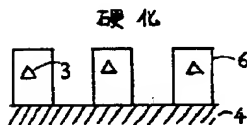
【図3】



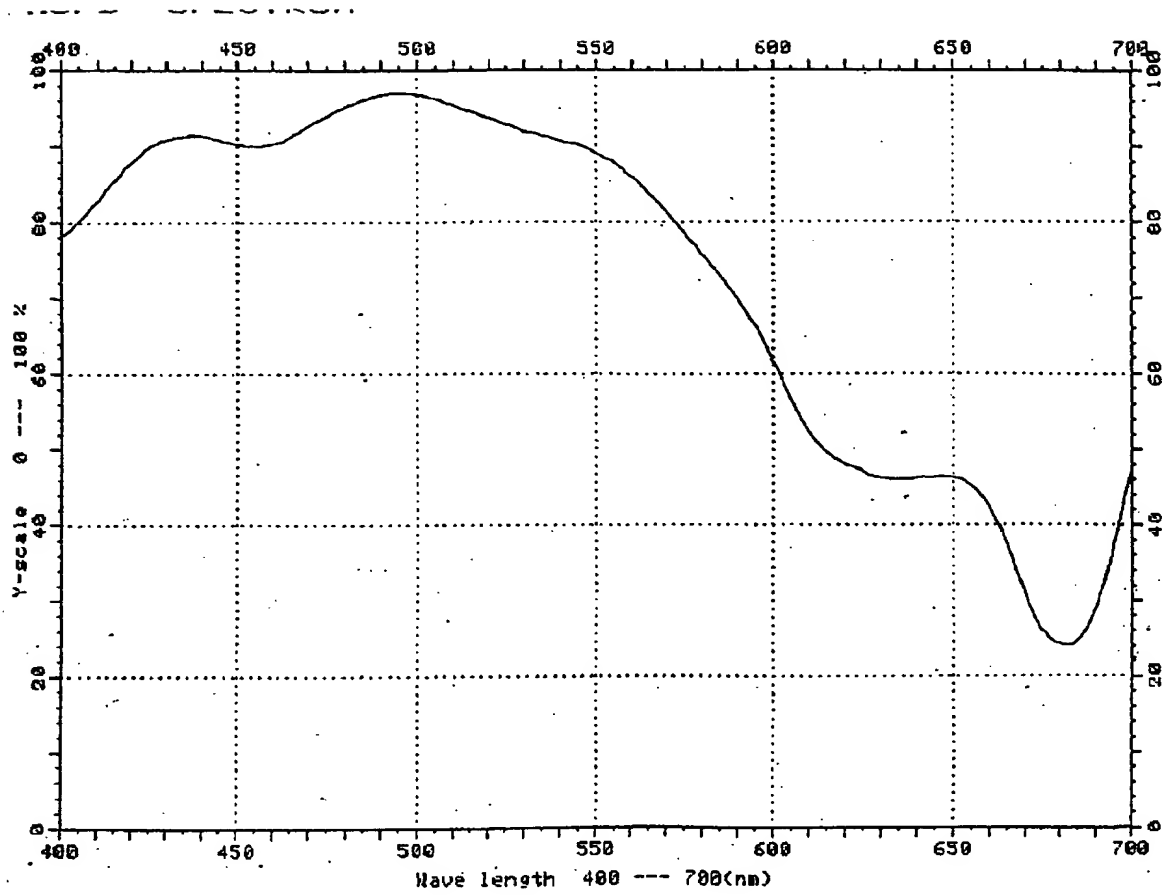
【図4】



【図5】



【図6】





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成13年4月27日(2001.4.27)

【公開番号】特開平6-35182  
 【公開日】平成6年2月10日(1994.2.10)  
 【年通号数】公開特許公報6-352  
 【出願番号】特願平4-192139  
 【国際特許分類第7版】

G03F 7/022  
 G02B 5/20 101  
 G03F 7/004 505

【FI】

G03F 7/022  
 G02B 5/20 101  
 G03F 7/004 505

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月11日(1999.6.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いるカラーフィルターの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤及び有機溶剤に可溶の染料が、これらの各成分を溶解しうる有機溶剤に溶解されてなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】熱硬化性樹脂がノボラック樹脂であり、キノンジアジド化合物が $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】架橋剤が、下式  

$$-(CH_2)_s-OR$$
 (式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わし、sは1から4の整数を表わす)

で示される基を有する化合物である請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を基体上に塗布した後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、該パターンを全面露光し、次いで露光後のパターンを硬化させることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーフィルターに好

適に用いられるポジ型レジスト組成物、及びそれを用いるカラーフィルターの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カラーフィルター、特に電荷結合素子(CCD)や液晶表示素子(LCD)等の固体撮像素子用のカラーフィルターは、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、あるいは色素や顔料等の色材を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法により製作されている。

【0003】しかしながら、前者の方法には、染色工程の複雑さや工程管理の困難さ等の問題がある。一方、後者の方法としては、例えば、特開平4-163552号公報に記載されているような、顔料を分散したレジスト等を用いるものが提案されている。この方法は、顔料自体が1 $\mu$ m前後の粒子を含んでいるために、高解像度が要求されるCCD用カラーフィルターの製作にはあまり向いていない。また、特開平4-128703号公報に記載されているような、樹脂溶液に感光剤及び色素を溶解した色材をパターンニングし、スピンオンガラス(SOG)を保護膜とする方法も知られているが、この方法では、色パターンの安定性等に問題がある。さらに、特開平2-127602号公報及び特開平4-175753号公報に記載されているような、ノボラック樹脂、キノンジアジド化合物及び染料を含むポジ型レジスト組成物を用いる方法も知られているが、この方法は、パターン形成後に高温での加熱を要するため、ノボラック樹脂の耐熱性等に問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点を解決して、解像度や耐熱性等の諸性能に優れたポジ型レジスト組成物を提供し、さらにはそれを用いる、工程管理等の容易なカラーフィルターの製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤及び有機溶剤に可溶の染料が、これらの各成分を溶解しうる有機溶剤に溶解されてなるポジ型レジスト組成物を提供し、さらには、この組成物を基体上に塗布した後、マスクを通して露光し、露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、そのパターンを全面露光し、次いで露光後のパターンを硬化させることにより、カラーフィルターを製造する方法を提供するものである。

【0006】本発明の組成物を構成する熱硬化性樹脂は、熱により硬化する性質を有するものであればよく、特に制限はないが、好ましくは、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する樹脂である。フェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えば、アルカリ可溶性のノボラック樹脂（フェノール樹脂）や、ヒドロキシスチレンの単独又は共重合体などが挙げられる。後者の例としては、J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 3, No. 3 (1990) の第 235~247 頁に記載されるような、p-ヒドロキシスチレンとp-アセトキシメチルスチレンとの共重合体などが挙げられる。一方、カルボキシル基を有する樹脂としては、例えば、メタクリレートと無水マレイン酸との共重合体などが挙げられる。

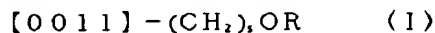
【0007】ノボラック樹脂についてさらに詳しく述べると、この樹脂は通常、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合して得られるものである。ノボラック樹脂の製造に用いられるフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、ビスフェノールC、ビスフェノールAなどが挙げられる。これらのフェノール類は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いられる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等の脂肪族又は芳香族アルデヒドが挙げられる。

【0008】これらの熱硬化性樹脂は、必要により、分別等の手段を用いて分子量分布が調節されていてもよい。また、ビスフェノールAやビスフェノールC等の低分子量フェノール類を熱硬化性樹脂の一部として添加してもよい。

【0009】キノンジアジド化合物は、上記熱硬化性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解を抑制するが、露光により分解してアルカリ現像液に可溶となるように作用するものであり、従来からノボラック／キノンジアジド系ポジ型レジストにおける感光剤として知られるものが、本発明においても使用できる。具体的には、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド、o-ナフトキ

ノンジアジド-4-スルホン酸エステル、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミドなどが挙げられる。例えば、特開平 2-84650号公報や特開平 3-185447号公報にそれぞれ一般式（I）として記載されるフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルなどが、感光性のキノンジアジド化合物として用いることができる。

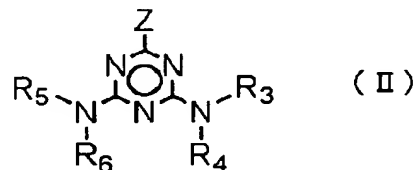
【0010】架橋剤は、前記の熱硬化性樹脂を架橋し、硬化させるものであればよく、例えば、下式（I）



【0012】（式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わし、sは1から4の整数を表わす）で示される基を有する化合物やメラミンなどが挙げられる。上記式（I）で示される基を有する化合物として、具体的には例えば、下式（II）で示されるジ又はトリアミノ-s-トリアジン化合物や、下式（III）~（VIII）で示される化合物などが挙げられる。

【0013】

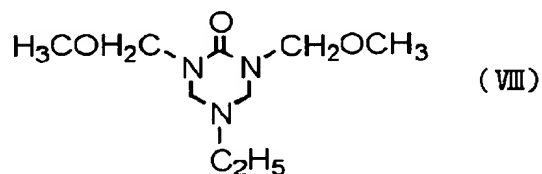
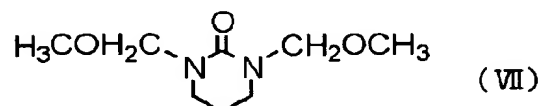
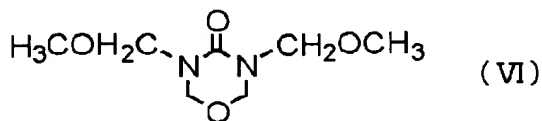
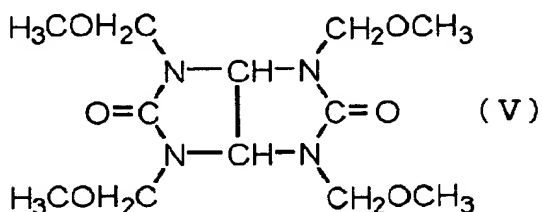
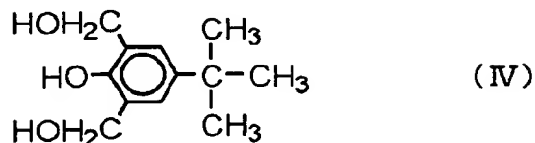
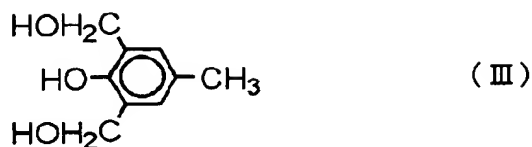
【化1】



【0014】式中、Zは基  $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 、又はフェニル基を表わし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$  のうち一つは基  $-(\text{CH}_2)_s\text{OR}$  を表わし、残りは各々独立に、水素原子又は基  $-(\text{CH}_2)_s\text{OR}$  を表わし、ここにR及びsは前記の意味を表わす。

【0015】

【化2】



【0016】式(I)及び式(II)中のRで表わされる低級アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが挙げられ、なかでもメチル又はエチルが好ましい。式(III)及び式(IV)で示される化合物は各々、p-クレゾール又はp-tert-ブチルフェノールを、塩基性条件下でホルムアルデヒドと縮合させることにより、製造できる。また、式(V)～(VIII)で示される各々の化合物は、例えば、特開平1-293339号公報に記載されている。式(I)で示される基を有する好ましい化合物としては、例えば、ヘキサメトキシメチロール化メラミン、ヘキサメトキシエチロール化メラミン、ヘキサメトキシプロピロール化メラミンなどを挙げることができる。

【0017】また染料は、カラーフィルターとして望ましいスペクトルを有し、前記の熱硬化性樹脂を溶解する有機溶剤に可溶のものであればよい。例えば、油性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料、直接染料などを用いることができ、具体例としては、住友化学工業(株)製のスミブラスト(Sumiplast)染料、同じくオ

レオゾール(Oleoso1)染料、チバガイギー社製のオラゾール染料、BASF社製のネオザボン(Neozapon)染料などが挙げられる。これらの染料は、そのまま有機溶剤に可溶であればそのまま用いることができ、また、有機溶剤に可溶となるように変性した形で用いることもできる。

【0018】有機溶剤は、以上の各成分を溶解するものであればよく、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】本発明のポジ型レジスト組成物において、熱硬化性樹脂は通常、溶剤中に2～50重量%程度の濃度で溶解させる。また、キノンジアジド化合物、架橋剤及び染料は通常、上記の熱硬化性樹脂溶液中、それぞれ、2～20重量%程度、2～50重量%程度及び0.1～20重量%程度の濃度となるように使用される。これらのうち染料は、ポジ型レジスト組成物溶液中、1重量%以上の濃度となるように使用するのが有利であり、特にカラーフィルター用としては、溶剤を除く全固形分のうち染料が5重量%以上、さらには10重量%以上を占めるようにするのが好ましい。

【0020】ポジ型レジストは、露光によりアルカリ現像液に対する溶解度に差が生ずることを利用して、露光部が除去され、未露光部がポジ型パターンとして残存するものである。すなわち、上記キノンジアジド化合物は露光により分解してアルカリ現像液に可溶となるが、一方、未露光部では上記樹脂のアルカリ現像液に対する溶解を抑制するように作用する。露光には、例えば、水銀ランプ等の紫外線や、遠紫外線、電子線、X線などが用いられる。

【0021】図1～図5に本発明方法の一態様を示す。まず、基体4に、熱硬化性樹脂(特に図示せず)、キノンジアジド化合物2、架橋剤(特に図示せず)、染料3及び溶剤(特に図示せず)を含む組成物を塗布した後、溶剤を蒸発させてレジスト膜1を形成する(図1参照)。次に、マスク5を通した露光により、露光部のキノンジアジド化合物を分解させる(図2参照)。その後現像して、未露光部が残存したポジ型レジストパターン6を得る(図3参照)。こうして得られるポジ型レジストパターン6を全面露光する(図4参照)。次いで加熱することにより、このレジストパターン6を硬化させ、

基体4上に保持させる(図5参照)。全面露光を行ってキノンジアジド化合物を分解させた後、硬化させることにより、ポジ型レジストパターン耐溶剤性を高めることができる。

#### 【0022】

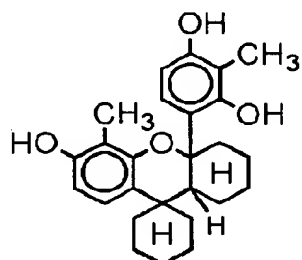
【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中、部は重量部を表わす。なお、以下の実施例において、カラーフィルターの製造に共通する条件は次のとおりである。すなわち、シリコンウェハに、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、染料及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピンコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光し、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により加熱した後、現像してモザイクパターンを得た。露光は、(株)日立製作所製のi線露光ステッパー HITACHI LD-5010-i (NA=0.40) により行った。また現像には、住友化学工業(株)製の現像液 SOPD 又は SOPD-B を用いた。

#### 【0023】実施例1

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド(反応モル比=5/5/7.5)混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量 4,300)を3.4部、下式

#### 【0024】

#### 【化3】



【0025】で示されるフェノール化合物から製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(平均2個の水酸基がエステル化されている)を1.8部、ヘキサメトキシメチロール化メラミンを0.8部、住友化学工業(株)製のオレオゾールブルー EL を1部、及び乳酸エチルを2.0部混合して、ポジ型レジスト組成物を得た。このレジスト組成物を用いて石英ウェハ上に作製した約3μm幅のシアンカラーフィルターについて、大塚電子(株)製の MCPD-1000により測定した透過率曲線を図6に示す。

#### 【0026】実施例2

実施例1で得たポジ型レジスト組成物をシリコンウェハにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウェハを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して、0.8μmの解像度を

有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光した後、150℃で15分間加熱して、シアンカラーフィルターを得た。

#### 【0027】実施例3

オレオゾールブルー EL に代えて、住友化学工業(株)製のオレオゾールイエロー 2G を用いる以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。以下、実施例2と同様の操作を行って、イエローカラーフィルターを得た。

#### 【0028】実施例4

実施例1で用いたのと同じクレゾールノボラック樹脂を1.0部、実施例1に記載の式で示されるフェノール化合物のo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルを1.8部、ヘキサメトキシメチロール化メラミンを2部、チバガイギー社製のオラゾールピンク(マゼンタ染料)を1部、及びエチルセロソルブアセテートを6.0部混合して、ポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウェハにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウェハを露光後、アルカリ現像して、1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光した後、150℃で10分間加熱して、マゼンタカラーフィルターを得た。

#### 【0029】実施例5

メチルメタクリレートと無水マレイン酸との共重合体を1.0部、実施例1で用いたのと同じo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルを1.0部、ヘキサメトキシメチロール化メラミンを2部、住友化学工業(株)製のオレオゾールブルー EL を2部、及びジメチルホルムアミドを8.0部混合して、ポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウェハにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウェハを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像して、1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光した後、150℃で10分間加熱して、シアンカラーフィルターを得た。

#### 【0030】実施例6

実施例1で用いたのと同じクレゾールノボラック樹脂を1.0部、実施例1で用いたのと同じo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルを5.0部、ヘキサメチロール化メラミンを2.5部、実施例3で用いたのと同じオレオゾールイエロー 2G を2部、及びエチルセロソルブアセテートを6.0部混合して、ポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウェハにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。このシリコンウェハを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像して、1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光した後、150℃で10分間加熱して、イエローカラーフィルターを得た。

【0031】別途、オレオゾールイエロー 2G に代え

て、実施例4で用いたのと同じオラゾールピンクを用いる以外は、上と同様に操作してポジ型レジスト組成物を得た。このレジスト組成物を、上記イエローカラーフィルターの上に塗布し、イエローカラーフィルターを得た場合と同様に操作して、マゼンタカラーフィルターを得た。さらに、実施例1で得たポジ型レジスト組成物をイエロー及びマゼンタカラーフィルターの上に塗布し、実施例2と同様に処理してシアンカラーフィルターを得た。こうして、イエロー、マゼンタ及びシアンの補色系カラーフィルターを得た。

#### 【0032】参考例

全面露光の操作を行わず、150℃での加熱を10分間とした以外は、実施例3と同様にして得たイエローカラーフィルターの上に、実施例4で得たマゼンタ色ポジ型レジスト組成物を塗布したところ、イエローカラーフィルターのポジ型レジストパターンが溶解してしまった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、色成分として、有機溶剤に可溶の染料を用い、これを、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物及び架橋剤とともに、これらの各成分を溶解しうる有機溶剤に溶解させたものであるため、均一な溶液となっており、それを基板上に塗布して溶剤を蒸発させた後のレジスト膜からは、解像度に優れた微細な画素を形成でき、また得られる画素は、加熱によって容易に硬化し、耐熱性や耐溶剤性等の

諸性能に優れたものとなる。したがって、この組成物を用いれば、耐溶剤性や微細度等の諸性能に優れたカラーフィルターを容易に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】基体上に塗布して形成されたレジスト膜を示す断面図である。

【図2】マスクを通して露光する工程を示す断面図である。

【図3】露光、現像後のポジ型レジストパターンを示す断面図である。

【図4】ポジ型レジストパターンを全面露光する工程を示す断面図である。

【図5】硬化したポジ型レジストパターンを示す断面図である。

【図6】実施例1のレジスト組成物を用いて石英ウェハー上に作製した約3μm幅のシアンカラーフィルターの透過率曲線である〔大塚電子（株）製のMCPD-1000により測定〕。

#### 【符号の説明】

- 1 レジスト膜、
- 2 キノンジアジド化合物、
- 3 染料、
- 4 基体、
- 5 マスク、
- 6 ポジ型レジストパターン。